

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-000763

(43)Date of publication of application : 07.01.1991

(51)Int.Cl.

C08L 79/08  
C08G 73/10  
G03F 7/039  
H01L 21/027

(21)Application number : 01-342524

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 27.12.1989

(72)Inventor : YAMAOKA TSUGIO  
MOCHIZUKI SHU  
IGARASHI KAZUMASA  
OMOTE TOSHIHIKO

(30)Priority

Priority number : 64 2500 Priority date : 09.01.1989 Priority country : JP

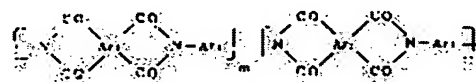
## (54) POSITIVE TYPE PHOTSENSITIVE POLYIMIDE COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the solubility of a polymer itself, to obtain high photosensitivity in forming a fine pattern and to improve dimensional accuracy by introducing a specified functional group into a molecular skeleton of an imide polymer.

CONSTITUTION: A positive type photosensitive polyimide compsn. contg. a polyimide having repeating units of the formula and the content of the unit (m) of 20wt.% of the whole. In the formula, Ar1 is a tetravalent arom.

hydrocarbon residue; Ar2 is a divalent arom. hydrocarbon residue with an acyloxy group on at least one position of ortho or meta of an arom. ring; Ar3 is a divalent arom. hydrocarbon residue. As said polyimide compsn. contains a polyimide wherein an acyloxy group is introduced into the main chain to improve the solubility in an org. solvent, the acyloxy group is hydrolyzed upon irradiation with light to provide a change in alkali solubility. As the result, the formation of a fine pattern which cannot be achieved by using the conventional positive type photosensitive polyimide becomes possible.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-763

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)1月7日

C 08 L 79/08  
C 08 G 73/10  
G 03 F 7/039  
H 01 L 21/027

L RE  
N TE

8830-4J  
8830-4J  
7124-2H

2104-5F H 01 L 21/30 3 0 1 R

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポジ型感光性ポリイミド組成物

⑯ 特 願 平1-342524

⑰ 出 願 平1(1989)12月27日

優先権主張 ⑱ 平1(1989)1月9日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平1-2500

㉑ 発 明 者 山 岡 亜 夫 千葉県船橋市本中山3丁目22番7号

㉒ 発 明 者 望 月 周 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

㉓ 発 明 者 五十嵐 一 雅 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

㉔ 発 明 者 表 利 彦 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電工株式会社内

㉕ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

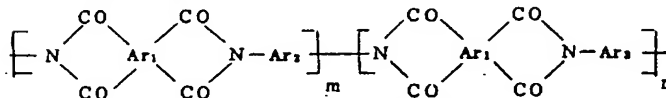
## 明 細 書

## 1. 発明の名称

ポジ型感光性ポリイミド組成物

## 2. 特許請求の範囲

(1) 下記一般式。



(但し、式中 Ar<sub>1</sub> は 4 価の芳香族炭化水素残基、  
Ar<sub>2</sub> は芳香族のオルソ位またはメタ位の少なくとも  
1 つの位置にアシルオキシ基を有する 2 価の芳  
香族炭化水素残基、Ar<sub>3</sub> は 2 価の芳香族炭化水素残  
基である)

で表わされる繰り返し単位を有し、m 単位の含有  
量が少なくとも全体の 20 重量%であるポリイミ  
ドを含有することを特徴とするポジ型感光性ポリ  
イミド組成物。

## 3. 発明の詳細な説明

&lt;産業上の利用分野&gt;

本発明はポジ型感光性ポリイミド組成物に関す

るものである。

&lt;従来の技術&gt;

ポリイミドは優れた特性である耐熱性や電気特  
性、機械的特性の点から各種電子部品への用途展  
開に用いられているが、作業工程の合理化のため  
にポリイミドに感光性を付与する試みが従来から  
なされている。

特に、ポジ型感光性ポリイミドに関してはポリ  
イミド前駆体に感光性オルトナフトキノンジアド  
化合物を混合する方法(特開昭 52-13315 号  
公報)や、可溶性ポリイミドに感光性オルトナフ  
トキノンジアド化合物を混合する方法などが提  
案されている。

上記感光性ポリイミド組成物は、通常、溶液状  
態で基材上に塗布、乾燥し、フォトマスクを施し  
たのち紫外線などの活性光線を照射する。次いで、  
任意の現像液で露光部を溶解除去して目的とする  
画像を形成させる。

画像形成後、高温処理を行ないポリイミド環を  
閉鎖させ、溶媒や閉鎖水、ナフトキノンジアド

## 特開平3-763 (2)

等を揮発除去せしめることによって耐熱性を有するポリイミドフィルムを得るのである。

<発明が解決しようとする課題>

しかし、一般に上記従来の感光性組成物は、ポリイミド前駆体もしくはポリイミドに感光性化合物であるオルトナフトキノンジアジドを混合しているだけであり、光照射によりオルトナフトキノンジアジドのみがアルカリ可溶性となり、ポリマー骨格の構造は光によっては何ら変化を生じないものである。

従って、未露光部の現像液に対する溶解阻止能を向上するためにオルトナフトキノンジアジドを多く混合しなければならず、硬化後の体積収縮が生じ、寸法精度の低下が著しいという問題がある。

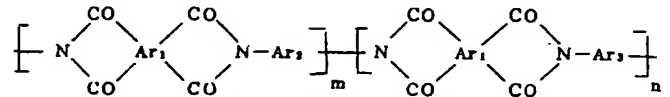
本発明の目的は、ポリマー自体の溶解性を向上させて微細パターンの形成においても高感光性を有し、かつ寸法精度にも優れたポジ型感光性ポリイミド組成物を提供することにある。

<課題を解決するための手段>

本発明者らは鋭意検討を重ねた結果、特定の官

能基をイミドポリマーの分子骨格中に導入することにより、上記目的を達成できることを見い出し、本発明を完成するに至った。

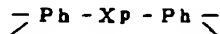
即ち、本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、下記一般式、



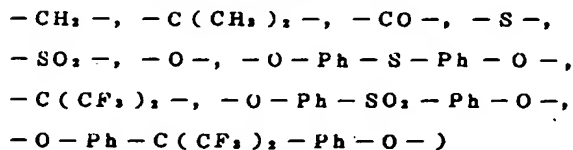
(但し、式中  $\text{Ar}_1$  は4価の芳香族炭化水素残基、 $\text{Ar}_2$  は芳香環のオルソ位またはメタ位の少なくとも1つの位置にアシルオキシ基を有する2価の芳香族炭化水素残基、 $\text{Ar}_3$  は2価の芳香族炭化水素残基である)

で表わされる繰り返し単位を有し、m単位の含有量が少なくとも全体の20重量%であるポリイミドを含有することを特徴とする。

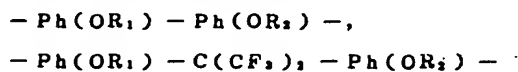
上記一般式中の  $\text{Ar}_1$  は4価の芳香族炭化水素残基であり、具体的にはベンゼン環やナフタレン環、アントラセン環などの融合多環芳香族、下記一般式、



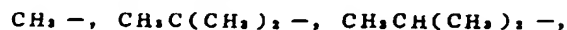
(但し、式中Phはベンゼン環、pは0または1であり、Xは次の各基が好ましい。



また、前記一般式中の  $\text{Ar}_2$  は芳香環のオルソ位またはメタ位の少なくとも1つの位置にアシルオキシ基を有する2価の芳香族炭化水素残基であり、具体的には次の各基が好ましい。



(但し、 $\text{R}_1$  および  $\text{R}_2$  は水素原子、 $\text{R}_3\text{CO—}$  で表わされるアシル基または  $\text{R}_4\text{Si—}$  であり、少なくとも一方はアシル基である。尚、 $\text{R}_4$  はトリメチル基またはジメチルエチル基である。 $\text{R}_3$  としては具体的には次の各基が好ましい。



また、前記一般式中の  $\text{Ar}_3$  は2価の芳香族炭化水素残基であり、 $\text{Ar}_3$  を導入するためのジアミンとしては、例えば4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルエーテル、3, 4'-ジアミノジフェニルエーテル等のジフェニルエーテル系ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジメトキシ-4, 4'-ジアミノジフェニルチオエーテル、3, 3'-ジアミノジフェニルチオエーテル等のジフェニルチオエーテル系ジアミン、4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノベンゾフェノン、3, 3'-ジアミノベンゾフェノン等のベンゾフェノン系ジアミン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジメチル-4, 4'-ジアミノジフェニルメタ

## 特開平3-763(3)

ン等のジフェニルメタン系ジアミン、2, 2'-ビス(4-アミノフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(3-アミノフェニル)プロパン等のビスフェニルプロパン系ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホキシド、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホキシド等のジフェニルスルホキシド系ジアミン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン等のジフェニルスルホン系ジアミン、ベンジジン、3, 3'-ジメチルベンジジン、3, 3'-ジメトキシベンジジン、3, 3'-ジアミノビフェニル等のビフェニル系ジアミン、2, 6-ジアミノピリジン、2, 5-ジアミノピリジン、3, 4-ジアミノピリジン等のピリジン系ジアミン、o-, m-またはp-ジアミノベンゼン等のベンゼン系ジアミン、その他4, 4'-ジ(p-アミノフェノキシ)ジフェニルプロパン、4, 4'-ジ(m-アミノフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(p-アミノフェニルスルホニル)ジフェニルエーテル、4, 4'-ジ(m-アミノフェニルチオエーテル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ(p-アミノフェニルチオエーテル)ジフェニルスルフィド、4, 4'-ジ(m-アミノフェノキシ)ジフェニルケトン、4, 4'-ジ(p-アミノフェノキシ)ジフェニルケトン、4, 4'-ジ(m-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、4, 4'-ジ(p-アミノフェノキシ)ジフェニルメタン、2, 5-ジアミノトルエン、2, 4-ジアミノキシレン、ジアミノジュレン、1, 5-ジアミノナフタレン、2, 6-ジアミノナフタレン等が挙げられる。

上記構造を分子内に有する芳香族テトラカルボン酸二無水物と、ヒドロキシル基を含有する芳香族ジアミンまたは該ジアミンと他の芳香族ジアミンとの混合物とを略等モルを有機溶媒中で反応させる。有機溶媒としては、例えばN-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド、ピリジンやクレゾール、フェノール、キシレノール等が挙げられる。場合によっては、上記溶媒と共にヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルコール等の汎用溶媒を併用してもよい。

次いで、上記反応によって得られるポリイミド前駆体に、アシル化のための酸無水物およびピリジンを添加してヒドロキシル基のアシル化(アシルオキシ化)およびイミド転化を行ない本発明の組成物に含有する前記一般式のポリイミドが得られる。

また、別法としては、予めアシルオキシ基を導入した芳香族ジアミン成分と芳香族テトラカルボ

ン酸二無水物とを反応させることによっても得ることができる。

本発明のボジ型感光性ポリイミド組成物は、以上のような構造の繰り返し単位を有するポリイミドを含有するものであり、m単位の含有量が少なくとも全体の20重量%である必要がある。m単位の含有量が20重量%よりも少ないと、ポリマー自体の感光性に劣るようになり、解像度の高いレリーフ像を得ることが困難となる。

本発明のボジ型感光性ポリイミド組成物は、例えば以下の方法で得ることができる。

ン酸二無水物とを反応させることによっても得ることができる。

さらに別法としてはポリイミド前駆体溶液を加熱縮合してポリイミドを得、これをトリエチルアミンなどの塩基性触媒存在下にてアシル化を行ない、アシルオキシ基を導入することができる。

本発明の組成物に含有する感光性ポリイミドは、以上のようにポリマー骨格を特定構造に設計しているため、有機溶剤に対する溶解性が極めて良好となり、例えばア-ブチロラクトン、ジグライム、トリグライム、シクロヘキサノン、ジオキサソラン、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、クロロホルム等の汎用有機溶剤に溶解できるものである。

本発明のボジ型感光性ポリイミド組成物は、上記一般式の感光性ポリイミドを含有してなるものであり、光分解性プロトン発生剤を配合して使用に供する。このような光分解性プロトン発生剤としては公知の物質が使用でき、例えばジアリルスルホニウム塩( $Ar_2I^+X^-$ )、トリアリルスルホニウム塩( $Ar_3S^+X^-$ )、ジアリルフェナシルスルホ

## 特開平3-763(4)

ニウム塩、アリルジアゾニウム塩 ( $ArN_2^+X^-$ )、芳香族テトラカルボン酸エステル、芳香族スルホン酸エステル、ニトロベンジルエステル、芳香族スルファミドなどが用いられ、これらは一種類もしくは二種類以上組み合わせて使用する。これらのプロトン発生剤は前記ポリイミドに対して1～50重量%、好ましくは5～15重量%の範囲で配合する。配合量が少ない場合は、酸加水分解速度が遅くなって感度が低下し、また多い場合は、感光液そのものの安定性において好ましくない。

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物を用いて画像を形成する方法の一例を以下に示す。

まず該ポリイミドに光分解性プロトン発生剤を添加し、有機溶剤に溶解させて感光液を調製し、基材上に乾燥厚1～30 $\mu m$ 、好ましくは3～10 $\mu m$ で塗布する。次に形成された塗膜を乾燥したのち、通常のフォトマスクを通して露光を行なう。

露光後、照射部を除去すべく浸漬法やスプレー法などを用いて現像を行なう。この際に用いる現像液としては、露光膜を適当な時間内で完全に溶

解除去しうるものがよく、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等の無機アルカリ水溶液、もしくはプロピルアミン、ブチルアミン、モノエタノールアミン、トリメチルアンモニウムハイドライド、エチレンジアミン、トリメチレンジアミン等の有機ジアミン化合物等を単独で、または2種以上混合して用いる。場合によっては、これらのアミン化合物にメタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、ジエチレングリコール、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、水等のポリイミドに対する貧溶媒を混合してもよい。

現像後、リンス液にて洗浄することにより、所望のポリイミドパターン(画像)を得ることができ。リンス液としては、メタノール、エタノール、水、酢酸イソアミルなどの1種または2種以上が用いられる。また、現像液として有機溶剤、例えばクロロホルム、塩化メチレンなどを用いるとネガパターンを形成することもできる。

<発明の効果>

本発明のポジ型感光性ポリイミド組成物は、有機溶剤に対する溶解性を良好にするためのアシルオキシ基を主鎖に導入した特定のポリイミドを含有しているので、光照射に伴いポリイミド中のアシルオキシ基が加水分解され、アルカリ可溶性に変化を起こす。その結果、従来のポジ型感光性ポリイミドでは達成できなかった微細パターンの形成が可能となるのである。

さらに、溶剤可溶性のポリイミドを用いているので、イミド環化の際の高温加熱処理を施す必要がなく、体積収縮の少ない寸法安定性に優れたレリーフ像が得られる。

従って、本発明のポリイミド組成物は半導体工業における固体素子への保護膜や絶縁膜、パッシベーション膜などの形成のための耐熱性材料やフォトレジストとして好適に用いることができる。

<実施例>

以下に実施例を示し、本発明をさらに具体的に説明する。

実施例1～5および比較例1～2

前記一般式中の  $AR_1$ 、 $AR_2$ 、 $AR_3$  および  $R_1$ 、 $R_2$  を第1表中の残基とした芳香族テトラカルボン酸二無水物および芳香族ジアミンとを、略等モルとなるようにN-メチル-2-ピロリドン中にて25℃で反応させ、ポリイミド前駆体溶液を得た。

次に、この溶液を0℃に保ちながら、 $R_1-O-R_1$ もしくは $R_2-O-R_2$ の構造を有する酸無水物およびピリジン等をさらに添加して、室温下で2時間反応させた。得られた反応物を貧溶媒に投入し、目的とするアシルオキシ基含有のポリイミドを得た。このポリイミドの対数粘度は各実施例共、25℃、N-メチル-2-ピロリドン中で0.2～0.9の範囲内であった。

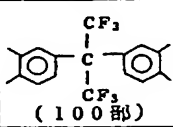
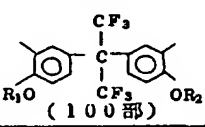
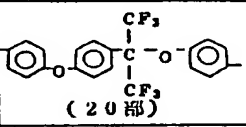
なお、比較例2の場合は、ポリイミド前駆体を攪拌しながら190℃まで昇温し、ポリイミド溶液を得た。

(以下、余白)

特開平3-763(5)

第 1 表

15

		AR <sub>1</sub>	AR <sub>2</sub>	AR <sub>3</sub>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>
実 施 例	1	 (100部)	 (100部)	—	CH <sub>3</sub> -CO-	CH <sub>3</sub> -CO-
	2	同上 (100部)	同上 (100部)	—	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CO-	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CO-
	3	同上 (100部)	同上 (80部)	 (20部)	同上	同上
	4	同上 (100部)	同上 (100部)	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Si-
	5	同上 (100部)	同上 (100部)	—	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CO-	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C-O-CO-
比 較 例	1	同上 (100部)	同上 (100部)	同上 (90部)	同上	同上
	2	同上 (100部)	同上 (100部)	—	H	H

## 実験例 1

実施例 1 にて得られたポリイミドをシクロヘキサノン中に固形分濃度が 30 重量%となるように溶解して、感光溶液とし、これに光分解性プロトン発生剤（パラニトロベンジル-9，10-ジメトキシアントラセン-2-スルホナート）をポリイミドに対して 10 重量%添加した。

この溶液をシリコンウエハ上にスピンコートすることによって、乾燥膜厚 3 μm のフィルムを形成し、そのうち石英マスクを通して 250W の超高圧水銀灯を用いて光源から 30 cm の所で 3 分間、真空密着露光を行なった。

現像にはテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイドを用い、90 秒間浸漬法にて行ない、そのうちリンス液として水もしくは水に少量の酢酸を添加した溶液を用いて 20 秒間浸漬して乾燥した。

このようにして得られたレリーフ像を電子顕微鏡にて観察したところ、アスペクト比 1.0 の 3 μm のラインを解像していた。また、このレリーフ像

を 350℃で 30 分間加熱処理したところ、体積収縮率は 17 % であった。

## 実験例 2 および 3

実施例 2 および 3 にて得られたポリイミドを実施例 1 と同様にして感光溶液とし、フィルム化して露光を行なった。なお、露光時間を実施例 2 のものは 3 分間、実施例 3 のものは 10 分間とした。

次に、現像を 2 分間、リンスを 30 秒間とした以外は実験例 1 と同様にしてレリーフ像を作製した。

このようにして得られたレリーフ像は、実施例 2 のもの 4 μm、実施例 3 のもので 5 μm まで解像しており、体積収縮率はそれぞれ 20 % および 12 % であった。

## 実験例 5 および 6

実施例 4 および 5 にて得られたポリイミドを実施例 1 と同様にしてレリーフ像を作製した。

得られたレリーフ像はアスペクト比 2.0 の 3 μm のラインを共に解像しており、体積収縮率は共に 20 % であった。

特開平3-763(6)

実験例6および7

比較例1および比較例2にて得られたポリイミドを実験例1と同様にしてレリーフ像を作製した。

しかし、比較例1のものはアシルオキシ基の含有量が少ないために、露光時間を30分とし、現像を60分以上としたが長時間浸漬のためにレリーフパターンが没され、良好なレリーフ像を得ることができなかった。

また、比較例2のものは露光時間を60分以上としても現像時にポリイミドが膨潤するだけであり、レリーフ像を得ることができなかった。

特許出願人

日東電工株式会社

代表者 鎌 居 五 朗